



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7  
C10G 65/04

A1

(11) 国際公開番号

WO00/42130

(43) 国際公開日

2000年7月20日(20.07.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP00/00147

(22) 国際出願日

2000年1月14日(14.01.00)

(30) 優先権データ

特願平11/7381

1999年1月14日(14.01.99)

JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

株式会社 ジャパンエナジー

(JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP]

〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者 ; および

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)

小山博紀(KOYAMA, Hiroki)[JP/JP]

高橋優一(TAKAHASHI, Yuichi)[JP/JP]

〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号

株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP)

(74) 代理人

弁理士 川北喜十郎(KAWAKITA, Kijuro)

〒160-0022 東京都新宿区新宿五丁目1番15号

新宿MMビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

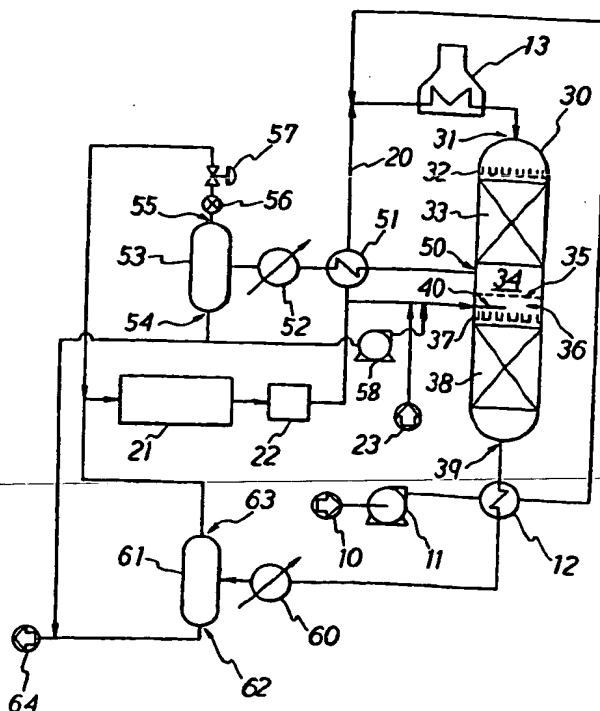
国際調査報告書

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR HYDROGENATION REFINING

(54) 発明の名称 水素化精製装置及び方法

## (57) Abstract

A device for hydrogenation-refining hydrocarbon stock oil containing sulfur-containing compounds, comprising a first catalyst layer (33), a second catalyst layer (38), an upper space (34) for separating gaseous components from liquid components, a lower space (36) and a valve tray (35) for partitioning the upper space (34) from the lower space (36). When hydrogen discharged from a hydrogen nozzle (40) is passed through liquid components collected on the valve tray, stripping is performed on the liquid components. Hydrogen discharged from the nozzle (40) is introduced into the second catalyst layer (38) in a parallel flow with the stripped liquid components. Hydrocarbon stock oil can contain less sulfur, less nitrogen and less aromatic components than ever by means of stripping. Because of its simple construction, the hydrogenation-refining device can be easily remodeled from an existing device.



## (57)要約

硫黄含有化合物を含む炭化水素原料油を水素化精製する装置は、第1触媒層33および第2触媒層38と、気体成分と液体成分を分離するための上部空間34と、下部空間36と、上部空間34と下部空間36を区画するバルブトレイ35とを備える。バルブトレイ上に溜まった液体成分中を、下部空間に配置された水素ノズル40から放出された水素が通過して液体成分のストリップングが行われる。水素ノズル40から放出された水素は、また、第2触媒層38に、ストリップされた液体成分と並流で導入される。ストリップングにより炭化水素原料油を従来よりも低硫黄化、低窒素化、低アロマ化することができる。簡単な構造の水素化精製装置であるため、既存の装置を改造して容易に製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW キニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JPE 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## 水素化精製装置及び方法

## 技術分野

本発明は、灯油、軽油などの石油中間留分の水素化精製に関し、特に、硫黄分が150ppm以下のような超低硫黄分の中間留分を得るための水素化精製装置および水素化精製方法に関する。

## 背景技術

硫黄分が500ppm以下のような低硫黄分軽油を得るための代表的な水素化精製方法として、原料油を水素と混合及び加熱し、複数の触媒層中にそれぞれ充填された水素化精製用触媒と接触させて水素化精製を行う方法が知られている。この方法において複数の触媒層の間にさらに水素が導入される場合もある。ところが、触媒層の出口付近の水素化精製された炭化水素中では、水素化精製により生じる硫化水素、アンモニアなどの不純物濃度が上昇するために、硫黄、窒素などの含量を十分に低減する水素化精製は難しい。硫化水素、アンモニアなどは触媒反応を阻害するために、活性を著しく低下させる。このため、米国特許第5,705,052号、5,720,872号に開示されたように、触媒層が設けられた反応塔とは別の容器内にて水素化精製された炭化水素中に溶解した硫化水素、アンモニアガスをストリップすることが行われている。

上記のような水素化精製装置において、水素と原料油は並流で触媒と接触するが、例えば、日本国特許第2617158号に記載のように、触媒中を流れる液状炭化水素（原料油）に対して向流に水素を触媒に流入させることにより、流出物中に溶解した硫化水素、アンモニア不純物を除去する方法が知られている。

しかし、軽油留分の水素化精製において、硫黄分を150ppm以下、特に50ppm以下とするためには、上記のような従来の装置及び方法では対処することは困難である。特に、前述の水素と原料油を向流で触媒と接触させる水素化精製装置は、安定に操業できるガス流量及び原料油流量の許容範囲が狭いため、運転が容易ではないという問題がある。

#### 発明の開示

本発明の第1の目的は、従来の水素化精製方法よりも一層低硫黄化、低窒素化、低アロマ化が可能な水素化精製方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、簡単な構造であり、また既存の水素化精製装置を容易に改造することにより製造することができる水素化精製装置を提供することにある。

本発明の第1の態様に従えば、硫黄含有化合物を含む炭化水素原料油を水素化精製する装置であって、

第1触媒層および第2触媒層と、

第1触媒層と第2触媒層との間に位置し、第1触媒層から流出した液体成分を一時的に保持するための保持部材と、

水素供給源と、

水素供給源に連結され、水素供給源からの水素を保持部材に保持された液体成分と第2触媒層に同時に導入するための水素導入部とを備える水素化精製装置が提供される。

本発明の水素化精製装置では、第1触媒層と第2触媒層との間に設けた保持部材に、第1触媒層から流出した液体成分を保持しておき、そこに水素導入部から水素を導入して液体成分中の硫化水素及びアンモニアをストリップ

することができる。このストリッピングにより、第2触媒層での水素化精製は硫化水素、アンモニアなどの不純物が含まれていない雰囲気を開始することができ、超低硫黄分、超低窒素分あるいは低アロマ分の水素化精製品が得られる。水素導入部からの水素はまた第2触媒層に供給される。それゆえ、本発明の装置では、ストリッピング用の水素と第2触媒層での水素化精製用水素とを水素供給源から同時に供給することができるために、簡単な装置構成で硫化水素及びアンモニアなどの不純物を容易に除去することができる。

本発明の装置において、水素導入部が保持部材の下流側であって且つ第2触媒層の上流側に配置されていることが好ましい。このように水素導入部を配置させることにより、導入された水素の一部は保持部材の方に上昇させ、水素の残部は保持部材から流出した液体成分とともに第2触媒層に向かわせることができる。

本発明の装置において、第1触媒層、第2触媒層及び保持部材が単一の反応器内に收容されていることが望ましい。このように構成すると第1触媒層及び第2触媒層を備える慣用の水素化精製装置を容易に改良して本発明の装置を製造することができる。この場合に、水素導入部は保持部材と第2触媒層との間に設けられ得る。

上記保持部材は、液体成分の排出口を有し且つ液体成分を溜めるトレーにしてよく、例えば、バルブトレー、シーブトレー、キャップトレーにし得る。あるいは、上記保持部材は、液体成分が内部を通過することができる充填材にし得る。

---

本発明の第2の態様に従えば、硫黄含有化合物を含む炭化水素原料油を少なくとも2つの触媒層を用いて水素化精製する方法であって、炭化水素原料油を水素とともに第1触媒層に導入し、

第1触媒層から流出した液体成分を、水素導入部から供給される第1水素ガス流でストリッピングし、

ストリッピングされた液体成分を、上記水素導入部から供給される第2水素ガス流とともに第2触媒層に導入することを含む水素化精製方法が提供される。

本発明の方法では、ストリッピング用の水素と水素化精製用の水素を共用することができるために、水素化精製プラントを簡単な構造で且つ低コストで製造することが可能となる。

本発明の方法において、上記水素導入部が、第1触媒層と第2触媒層との間に設けられて得る。また、第1触媒層から流出した液体成分を、一時的に保持部材を用いて保持することが望ましい。この場合、第1水素ガス流及び第2水素ガス流を、上記保持部材と第2触媒層との間に導入し得る。

本発明の方法において、第2水素ガス流を、ストリッピングされた液体成分とともに且つ該液体成分に対して並流に第2触媒層に導入し得る。本発明の方法において、上記炭化水素原料油が、90%留出温度が250℃以上の炭化水素油であることが好ましい。

本発明の方法は、さらに、第1触媒層から生じた気体成分及びストリッピングにより生じた気体成分を除去することを含み得る。第1触媒層の生成物から硫化水素、アンモニアなどの不純物が含まれる気体成分を取り除き、また、液体成分を新鮮な水素でストリッピングするので、第2触媒層での水素化精製は硫化水素、アンモニアなどの不純物が含まれていない雰囲気で行うことができ、超低硫黄分、超低窒素分あるいは低アロマ分の水素化精製品が得られる。

### 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の実施例に従う水素化精製装置を説明するための図である。  
図2は、実施例の反応器の一部を説明する断面図である。  
図3は、図2に示した反応器の一部の変形例を説明する断面図である。  
図4は、図2に示した反応器の一部の変形例を説明する断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

#### [原料油]

本発明の原料油となる炭化水素原料油は、石油や石油代替となる石炭液化油などから分留などの精製工程を経て得られたものである。具体的には、90%留出温度が、250℃以上、特に300～400℃程度の中間留分、ディーゼル燃料用の軽油基材が好ましく用いられる。ディーゼル燃料用の軽油基材の代表的な性状は、10%留出温度が220～300℃、50%留出温度が260～340℃、90%留出温度が320～380℃である。このような原料油としては、原油を常圧蒸留して得られる直留軽油留分、重質留分に熱を加えてラジカル反応を主体にした反応により得られた軽質留分である熱分解油、中間留分や重質留分をゼオライト系触媒により接触分解する際に得られる接触分解油などを用いることができる。なお、留出温度は、JISK 2254「燃料油蒸留試験方法」による値である。

#### [原料油および水素の注入口]

本発明に用いる水素化精製用反応器の上流部分には、原料油および水素の注入口が設けられている。原料油、水素の注入口はそれぞれ別に設けてもよいが、通常、原料油と水素の混合物が加熱され、反応器に導入される。

#### [触媒層]

本発明には、少なくとも2層の固定床触媒層を用いる。これらは、複数の反応器に収められていてもよいが、1つの反応容器に収められている方が好ましい。

第1触媒層および第2触媒層に用いる触媒としては、アルミナ担体に周期律表第6族金属元素の少なくとも1種類、特に好ましくはモリブデンまたはタングステンを金属元素換算で約5～30重量%と、第8族非貴金属元素の少なくとも1種、特に好ましくはニッケルまたはコバルトのいずれかあるいはこの両元素をその合計量として金属元素換算で1～10重量%担持させることが好ましい。これらの金属に加えて、燐をリン元素換算で0.1～8重量%担持した触媒を用いることが好ましい。特に、第2触媒層に用いる触媒において、担体は、アルミナ以外に、シリカアルミナ、チタニアアルミナ、ゼオライトなどの酸性度の高い複合酸化物を含ませることもでき、金属成分として第8族貴金属元素を担持させることもできる。

#### [保持部材]

本発明の装置は、第1触媒層と第2触媒層との間に位置し、第1触媒層から流出した液体成分を一時的に保持するための保持部材を有する。保持部材は、例えば、2つの触媒層間の空間に設けたバルブトレイ、シーブトレイ、キャップトレイなどのトレイにし得る。このトレイは、液相の炭化水素油を滞留させることができ、その滞留させた炭化水素油によりトレイ上部の空間に存在する気体成分をトレイ下部の空間へ通さず、逆に、トレイ下部の空間の気体成分を上部空間へ通すことができる。上記のような液体を溜めるためのトレイの代わりに、ラシヒリングなどの充填物を充填した充填層を設けても良い。なお、保持部材は第1触媒層を通過した気体成分と液体成分を分離する分離手段としても機能する。

上記保持部材に溜められた液体成分に、水素ガスを供給することによりス



トリッピングを実行して硫化水素やアンモニアなどの不純物を液体成分から除去することができる。ストリッピングのための水素ガス流量を調整するために、保持部材の上部空間および／または下部空間の圧力を調整する手段を付加することが好ましい。このような手段としては、ストリッピングガスの流量が一定になるように、上部空間からの気体成分の抜き出しを制御する、または、下部空間への水素の導入量を制御することができる。

#### [ストリッピング]

保持部材上に保持または滞留させる炭化水素油は、水素でストリッピングされる。好ましくは、炭化水素油層の底部から気泡状の水素を導入することでストリッピングを行う。導入する水素は、硫化水素濃度が低いことが好ましく、通常500容量ppm以下、特に、100容量ppm以下の濃度である。

#### [上部空間]

保持部材と、第1触媒層の間には上部空間（「分離空間」ともいう）が存在する。第1触媒層から流れ出る炭化水素、水素、硫化水素、アンモニアなどの内、液体成分は保持部材上に滞留し、その気体成分は上部空間を満たす。また、保持部材において液体成分をストリッピングした水素およびそれにより生じた気体成分も上部空間に流れ込む。

#### [ガス排出口]

上部空間を満たす気体成分を外部へ導出するガス排出口（「ガス排出口」ともいう）が上部空間には設けられている。排出口からは、気化している炭化水素、水素、硫化水素、アンモニアなどが取り出される。通常、取り出された気体成分は、冷却され、炭化水素油を液化して、硫化水素、アンモニアなどの不純物やメタンなどの炭化水素ガスを含む水素と分離される。分離された不純物を含む水素は、硫化水素、アンモニアなどの不純物を除去して、

リサイクルされる。

#### [下部空間]

保持部材と第2触媒層の間には下部空間が設けられている。下部空間には、水素導入部が設けられており、水素導入部から下部空間内に水素が導入される。この水素は、保持部材でのストリップングに用いられ、また、保持部材から下方に流れ出る炭化水素油と混合されて、第2触媒層に流れる。第2触媒層への流れを均一にするために、水素導入部と第2触媒層の間にディストリビュータートレーのような分散手段を設けることが好ましい。

#### [生成物の出口]

第2触媒層の下部には、生成物の出口が設けられている。第2触媒層からは、硫化水素などを含む水素と水素化精製された炭化水素油が流れ出し、これらの生成物は、通常、冷却されて、硫化水素などを含む水素ガスと炭化水素油に分離される。分離された硫化水素を含む水素は、硫化水素などを除去して、リサイクルされる。

#### [反応器]

本発明の2つの触媒層、保持部材、注入口、上部空間、下部空間、ガス排出口、水素導入部、生成物出口などを複数の容器に分けて収納することも可能であるが、一つの反応器に収容することが好ましい。特に、慣用的な反応器を改造して用いる場合には、ガス排出口及び水素導入部は、反応器壁面に単一の貫通口を設け、その貫通口とガス排出口及び水素導入部とを連結するのが望ましい。単一の貫通口を設けることで、反応器の改造部分を減らすことが可能となる。慣用的な反応器に冷却用水素を導入するために貫通口が設けられている場合には、この貫通口にガス排出口及び水素導入部を連結することができる。これにより、新たな貫通口を設ける改造工程を省くことができる。

### [水素化精製]

本発明を用いた水素化精製の運転条件は、液空間速度： $0.1 \sim 10 [\text{hr}^{-1}]$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 [\text{hr}^{-1}]$ 、水素／油比： $100 \sim 2000 [\text{L} / \text{L}]$ 、好ましくは $200 \sim 500 [\text{L} / \text{L}]$ 、水素圧力： $20 \sim 200 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $40 \sim 100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、反応温度は、使用する触媒に依存するが、通常 $220 \sim 450^\circ\text{C}$ 、特には $300 \sim 400^\circ\text{C}$ が通常用いられる。

本発明により軽油基材留分を水素化精製した場合には、硫黄分が $150 \text{ ppm}$ 以下、好ましくは $50 \text{ ppm}$ 以下となる。さらに、硫黄分が $150 \text{ ppm}$ 以下であり、全アロマ分が $25$ 容量%以下、特には $20$ 容量%以下で、かつ、 $2$ 環以上のアロマ分が $2$ 容量%以下、特には $1$ 容量%以下とすることが可能となる。また、通常窒素分は、 $1 \text{ ppm}$ 以下とすることができ、 $3$ 環以上のアロマ分が $0.2$ 容量%以下、特には $0.1$ 容量%以下とすることができる。

本発明においてストリッピングに用いる水素は、主成分として水素を含むガスであればよく、水素を $80 \sim 90$ モル%含む混合ガス、例えば、メタンとの混合ガスでも良い。

### 実施例

以下、本発明の水素化精製装置及び水素化精製方法の実施例を、図面を参照しながら、具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 第1 実施例

図1に示した水素化精製装置において、原料油10は、ポンプ11で加圧

され、熱交換器 12 で予熱され、水素ガス 20 と混合された後、加熱炉 13 で水素化精製に必要な温度に加熱される。加熱された原料油と水素ガスからなる混合流体は、円筒状の反応器 30 の上端に設けられた注入口 31 にフィードされ、第 1 のディストリビュータートレー 32 により均一に分散され、水素化精製触媒が充填された第 1 触媒層 33 へ下降する。混合流体中の原料油は、水素の存在下で部分的に水素化精製され、その中間生成物が第 1 触媒層 33 の下端から流出する。

第 1 触媒層 33 の下側には、上部空間 34 を隔てて、バルブトレイ 35 が設けられている。第 1 触媒層 33 の下端から流出した中間生成物の内、ガス成分は上部空間に、そして、液体成分は、バルブトレイ 35 上に溜められる。バルブトレイの構造は、後に詳述する。

バルブトレイ 35 の下側には、下部空間 36 を隔てて、第 2 のディストリビュータートレー 37 が設けられている。下部空間 36 には、水素導入部である水素用ノズル 40 により、水素ガスが導入される。導入された水素ガスの一部分は、上昇してバルブトレイ 35 上の液体成分中で気泡となり、溜められた液体成分と向流接触して、液体成分に含まれる硫化水素などのガス成分をストリッピングする。ストリッピングに用いられたガスは、上部空間 34 において、第 1 触媒層 33 からのガス成分と混ざる。上部空間 34 には、ガス排出口となる抜き出しノズル 50 が設けられており、この混合されたガス成分を反応器 30 の外部へ抜き出す。

ストリッピングされた液体成分は、バルブトレイ 35 から下部空間 36 へ流出し、水素用ノズル 40 からの水素ガスと混合されて、第 2 のディストリビュータートレー 37 を経て、水素化精製触媒が充填された第 2 触媒層 38 へ下降する。液体成分は、水素の存在下でさらに水素化精製され、その生成物が第 2 触媒層 38 の下端から流出し、反応器 30 の下端に設けられた導出

口 3 9 から取り出される。

取り出された生成物は、熱交換器 1 2 において原料油により冷却され、さらに、熱交換器 6 0 により冷却される。冷却された生成物は、高圧分離槽 6 1 にフィードされ、水素化精製された液体成分は、高圧分離槽 6 1 の底部 6 2 から取り出され、生成油 6 4 となる。また、抜き出しノズル 5 0 から抜き出した成分も液化して生成油 6 4 となる。

抜き出しノズル 5 0 から抜き出したガス成分は、水素ガス 2 0 により熱交換器 5 1 において冷却され、さらに、熱交換器 5 2 において冷却されて、高圧分離槽 5 3 にフィードされる。抜き出したガス成分のうち、水素化精製された炭化水素油は、冷却により液化し、高圧分離槽 5 3 の底部 5 4 から取り出され、生成油 6 4 となる。また、脱硫活性を高めるためには、必要に応じて、この炭化水素の一部分をポンプ 5 8 で加圧して水素用ノズル 4 0 へ導入し、第 2 ディストリビュータトレイ 3 7 を介して第 2 の触媒層に供給し得る。

抜き出したガス成分のうち、硫化水素などを含む水素成分は、高圧分離槽 5 3 の頂部 5 5 から取り出され、流量計 5 6 、流量調整弁 5 7 を経て、水素回収装置 2 1 へ送られる。この水素成分の流量により、バルブトレイ 3 5 でのストリッピングを調整できる。適当なストリッピングが可能な流量となるように、流量計 5 6 の指示により、流量調整弁 5 7 を制御する。

硫化水素などを含む水素成分は、高圧分離槽 5 3 の頂部 5 5 から、また、高圧分離槽 6 1 の頂部 6 3 から、水素回収装置 2 1 へ送られる。水素回収装置 2 1 で硫化水素などの不純物が取り除かれた水素は、リサイクル水素としてコンプレッサー 2 2 で加圧される。加圧されたリサイクル水素の一部分は、図示しない水素製造工程で得られたメイクアップ水素 2 3 と混合され、水素用ノズル 4 0 から下部空間 3 6 へ送られ、バルブトレイ 3 5 でのストリッピ

ングおよび第2触媒層38での水素化精製に用いられる。

その他の加圧されたりサイクル水素は、熱交換器51により予熱された水素ガス20となり、予熱された原料油10と混合されて、第1触媒層33での水素化精製に用いられる。

図2を用いてバルブトレイ35近傍の構造をさらに説明する。反応器30の内部において、第1触媒層33の下端は、トレイ33aにより触媒粒子を保持しており、その下側にバルブトレイ35が設けられている。バルブトレイ35は、仕切り板35aに液体成分の排出口となる複数の孔が形成されており、各孔にバルブ35bが上下摺動可能に設けられている。ノズル40から下部空間36に供給された水素の圧力により各バルブ35bが上方に持ち上げられると、バルブ35bと仕切り板35aの孔との間に隙間が生じ、この隙間から水素ガスがバルブトレイ35上に溜まった液体成分からなる液層100内を通して浮上する。これにより、液体成分は水素ガスにより効率よくストリッピングされる。一方、液体成分はその隙間を通して下部空間36に落下する。

ストリッピングに用いた水素ガスおよび第1触媒層33から流出したガス成分を反応器30から取り出す抜き出しノズル50は、反応器30の側壁を貫き、上部空間34で開口している。抜き出しノズル50の開口部の上方には、中間生成物の液体成分が直接に開口に入らないようにフード50aを設けている。

バルブトレイ35の下側の下部空間36には、バルブトレイ35でのストリッピングと、第2触媒層38での水素化精製に用いられる水素を供給するための水素用ノズル40が、反応器30の側壁を貫通している。水素用ノズル40は、その側壁に多くの開口を有する管であり、下部空間36に水素ガ

スを分散して注入し、バルブトレー 35 を通過した液体成分と均一に接触させる。

この液体成分は、第 2 のディストリビュータートレー 37 で溜められて、均一な流量となって、第 2 触媒層 38 に供給される。第 2 のディストリビュータートレー 37 は、仕切り板 37 a に複数のチムニー 37 b を設けた構造である。各チムニー 37 b は、円筒状であり、その側壁に開口 37 d が形成されているので、チムニー内に溜められた液体成分は、その開口 37 d から第 2 触媒層 38 へ均一に流れる。バルブトレー 35 を通過した液体成分が、直接に第 2 触媒層 38 に到達しないように、チムニー 37 b の上方にはフード 37 c を設けている。

## 第 2 実施例

図 3 を用いて本発明の水素化精製装置の別の具体例を説明する。図 3 に示したバルブトレー 35 近傍の構造は、図 2 に示した構造とほぼ同一であるが、抜き出しノズル 50 の配置において異なる。すなわち、図 3 の抜き出しノズル 50 は、水素用ノズル 40 が反応器 30 の側壁を貫通している貫通口 40 a を貫通して反応器 30 の内部に導入され、さらに、バルブトレー 35 の仕切り板 35 a を貫通して上部空間 34 へ延びている。この構造では反応器 30 への貫通口の数を少なくできるので、慣用の水素化精製に用いられていた反応器を容易に改造して本発明の装置を製造することができる。

## 第 3 実施例

図 4 を用いて本発明の水素化精製装置の変形例を説明する。図 3 に示した水素化精製装置は、図 1 及び 2 に示したバルブトレーを充填材層 110 に変更した以外は、実施例 1 の装置と同様である。充填材層 110 としては、例えば、複数の開孔を有する底板上にラシヒリングなどを堆積して充填することができる。第 1 触媒層 33 から流出した液体成分は充填材層 110 を通る

間、その下方から上昇してくる水素と向流接触してストリッピングが効率よく行われる。

以上、本発明の水素化精製装置及び方法を実施例により具体的に説明してきたが、本発明はそれらに限定されず、当業者が思い付く種々の変形及び改良を含み得る。実施例 1 及び 2 では、水素ノズル 40 をバルブトレイ 35 の下方空間に配置したが、それらの代わりに水素導入部となる水素ノズル噴出孔を備えるプレートをバルブトレイ 35 の位置に設けてもよい。このプレートは、内部に水素供給路を有し、プレートの上下面に水素供給路と連通する複数の水素噴出孔を有する。プレートの上面に形成された水素噴出孔はストリッピング用の水素をプレート上の液体成分に供給することができる。プレートの下面に形成された水素噴出孔は第 2 触媒層に水素化精製用の水素を供給することができる。また、プレートに、水素供給路と干渉しないように複数の貫通孔を設け、これらの貫通孔を通じて液体成分をプレート上からプレート下方の下部空間に落下させることができる。

あるいは、別の例として、図 2 及び 3 に示した水素ノズル 40 を下部空間 36 内で第 1 管及び第 2 管に分岐させ第 1 管を仕切り板 35 a 上に配置することができる。水素導入部はその一部分を保持部材の内部に設けることもできる。この場合、バルブ 35 b は省略し得る。一方、第 2 管は図 2 及び 3 の水素ノズル 40 と同じ位置に配置し得る。



## 請求の範囲

1. 硫黄含有化合物を含む炭化水素原料油を水素化精製する装置であって、  
第1触媒層および第2触媒層と、  
第1触媒層と第2触媒層との間に位置し、第1触媒層から流出した液体成分を一時的に保持するための保持部材と、  
水素供給源と、  
水素供給源に連結され、水素供給源からの水素を保持部材に保持された液体成分と第2触媒層とに同時に導入するための水素導入部とを備える水素化精製装置。
2. 水素導入部が保持部材の下流側であって且つ第2触媒層の上流側に配置されていることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。
3. 第1触媒層、第2触媒層及び保持部材が単一の反応器内に收容されていることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。
4. 上記保持部材は、液体成分の排出口を有し且つ液体成分を溜めるトレイであることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。
5. 上記保持部材は、液体成分が内部を通過することができる充填材であることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。
6. 水素導入部から導入された水素が第1水素ガス流と第2水素ガス流を有し、第1水素ガス流が第1触媒層から流出する液体成分に対して向流で保持部材内を通過し、第2水素ガス流が保持部材から流出する液体成分と並流で第2触媒層に導入されることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。

7. 上記第1水素ガス流により保持部材内に保持される液体成分から不純物がストリップされることを特徴とする請求項6に記載の水素化精製装置。
8. 不純物が硫化水素及び／またはアンモニアであることを特徴とする請求項7に記載の水素化精製装置。
9. 上記炭化水素原料油は、90%留出温度が250℃以上の炭化水素油であることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。
10. さらに、第1触媒層の下部に位置し且つ気体成分と液体成分を分離するための分離空間と、該分離空間から気体成分を排出するガス出口を備えることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製装置。
11. 硫黄含有化合物を含む炭化水素原料油を少なくとも2つの触媒層を用いて水素化精製する方法であって、  
炭化水素原料油を水素とともに第1触媒層に導入し、  
第1触媒層から流出した液体成分を、水素導入部から供給される第1水素ガス流でストリップし、  
ストリップされた液体成分を、上記水素導入部から供給される第2水素ガス流とともに第2触媒層に導入することを含む水素化精製方法。
12. 上記水素導入部が、第1触媒層と第2触媒層との間に設けられていることを特徴とする請求項11に記載の水素化精製方法。
13. 第1触媒層から流出した液体成分を、一時的に保持部材を用いて保持することを特徴とする請求項11に記載の水素化精製方法。

14. 第1水素ガス流及び第2水素ガス流を、上記保持部材と第2触媒層との間に導入することを特徴とする請求項13に記載の水素化精製方法。
15. 上記保持部材が、液体排出口を有し、且つ液体成分を溜めるトレイであることを特徴とする請求項13に記載の水素化精製方法。
16. 上記保持部材が、液体成分が充填材内部を通過可能な充填材であることを特徴とする請求項13に記載の水素化精製方法。
17. 第2水素ガス流を、ストリッピングされた液体成分とともに且つ該液体成分に対して並流に第2触媒層に導入することを特徴とする請求項11に記載の水素化精製方法。
18. さらに、第1触媒層から生じた気体成分及びストリッピングにより生じた気体成分を除去することを含むことを特徴とする請求項11に記載の水素化精製方法。
19. 上記炭化水素原料油が、90%留出温度が250℃以上の炭化水素油であることを特徴とする請求項11に記載の水素化精製方法。

Fig. 1

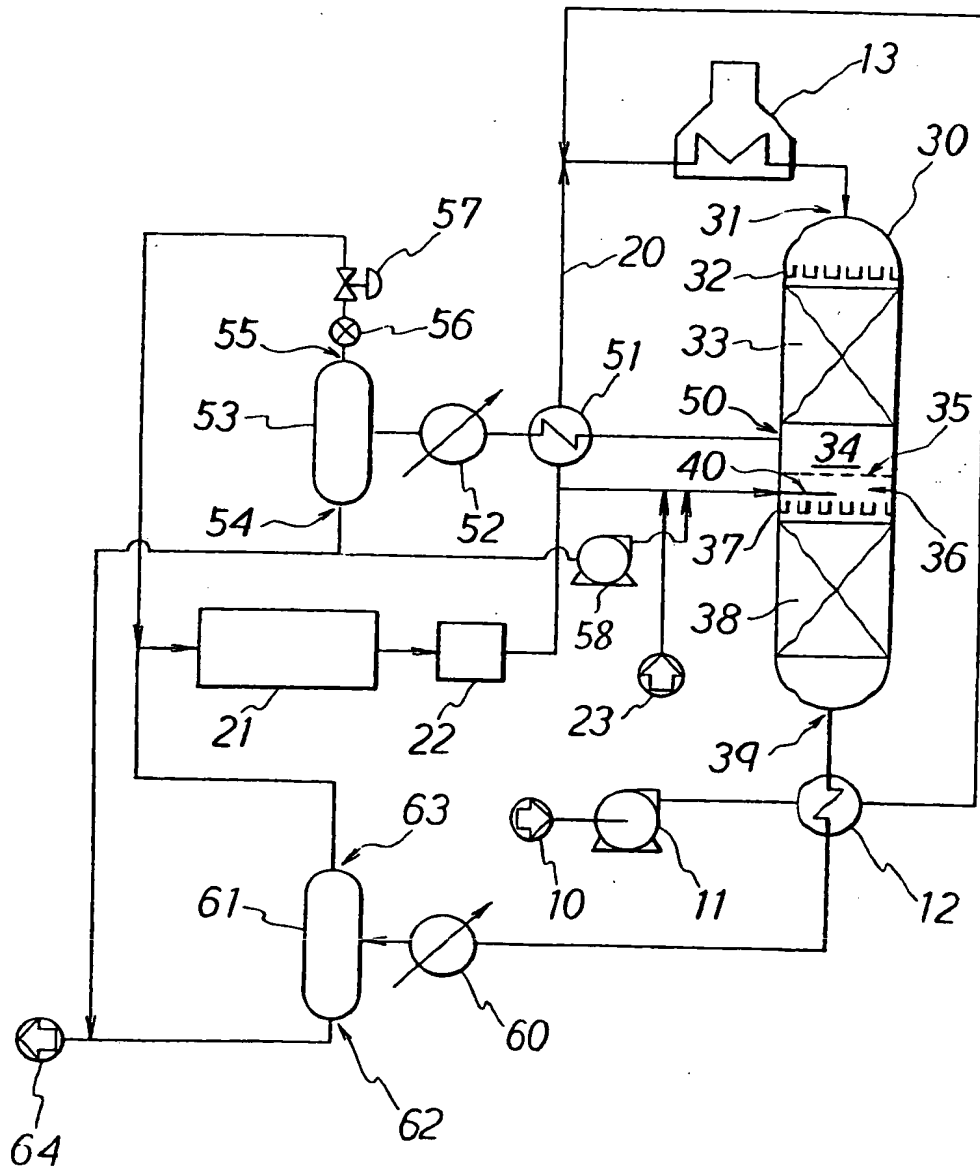


Fig. 2

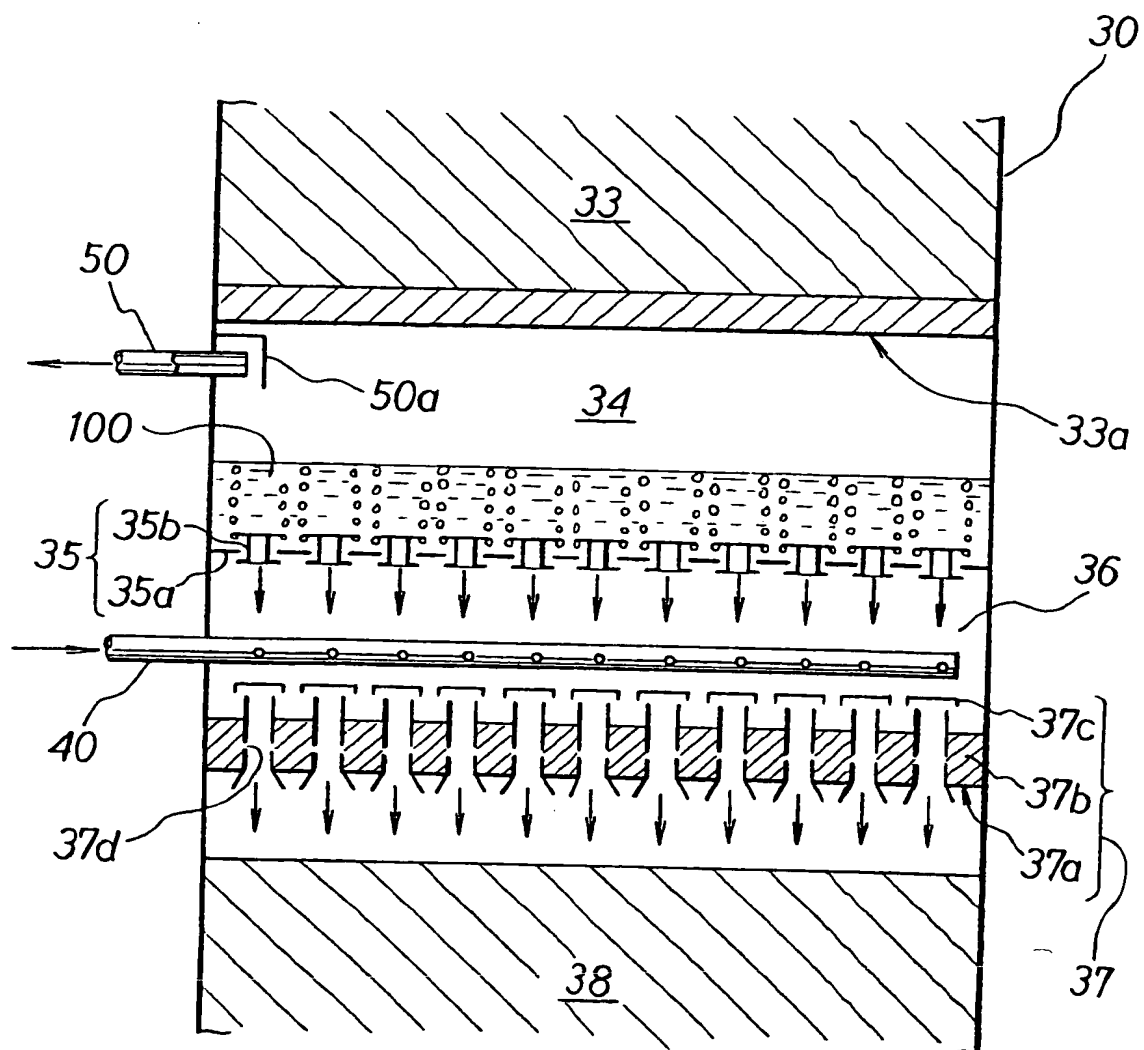


Fig. 3

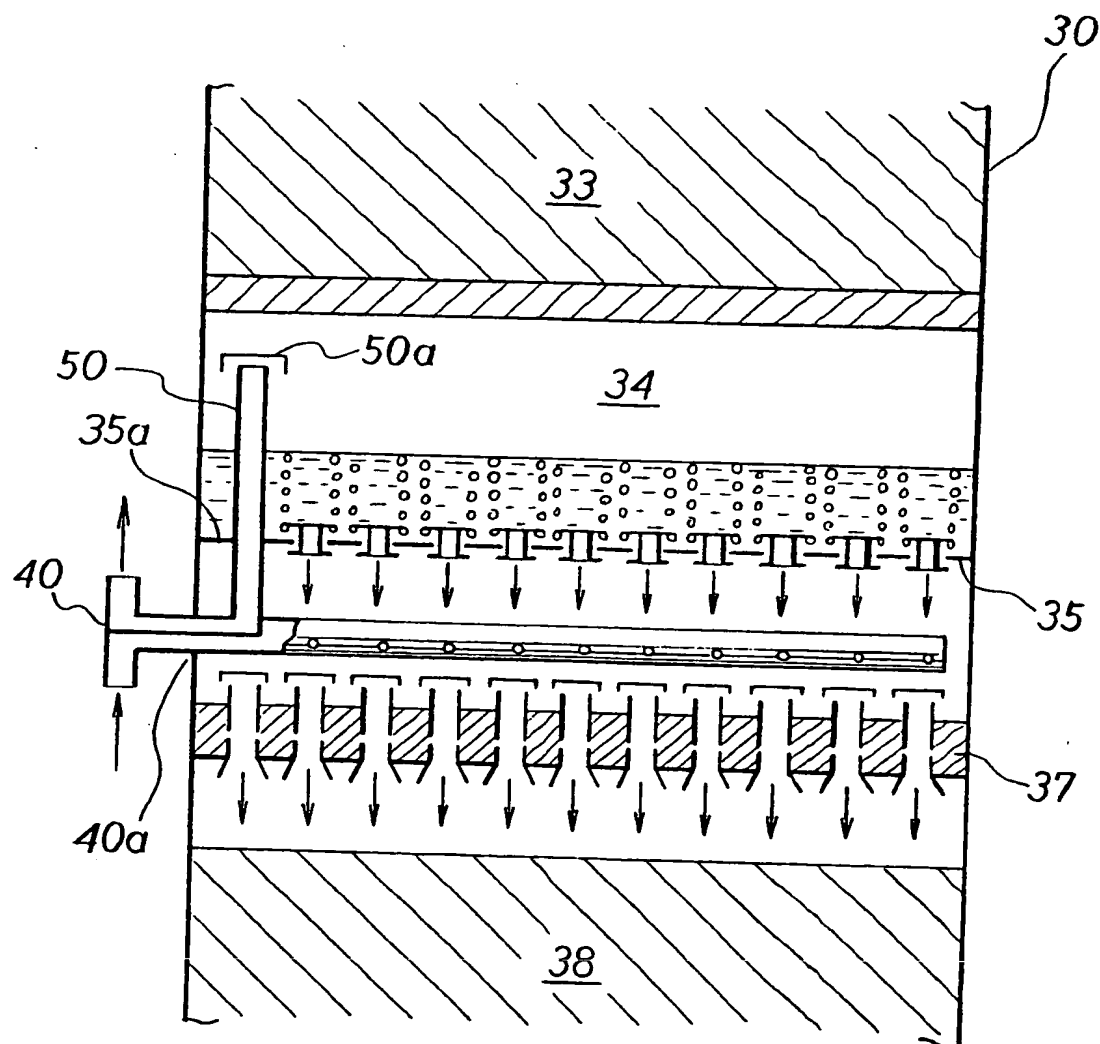


Fig. 4

